

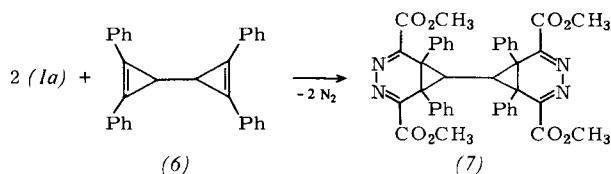
(a), R = CO₂CH₃; (b), R = C₆H₅; (c), R = CH₃

Tabelle 1. Einige Daten der Semibullvalene (5).

Verb.	Ausb. [%]	Fp [°C] Kp [°C/Torr]	¹ H-NMR [b] H-1,3,5,7 CH ₃	¹ H-NMR [b] C-1,3,5,7	¹ H-NMR [b] C-4,8	¹³ C-NMR [b] C-2,6	¹³ C-NMR [b] CH ₃
(5a)	48	99–100	4.79 (s)	1.13 (s)	93.7 (d)	60.6 (s)	127.2 (s)
(5b) [6]	45	180/0.01 [a]	4.36 (s)	1.13 (s)	88.7 (d)	58.5 (s)	133.3 oder 137.3 (s)
(5c) [6]	38	40/0.01 [a]	3.74 (s)	0.98 (s)	90.9 (d)	59.0 (s)	128.4 (s)

[a] Kugelrohrdestillation. [b] In CDCl₃, TMS int., δ-Werte; Mittelwertspektren bei Raumtemperatur.

sich erst beim Erwärmen in die Semibullvalene (5b) bzw. (5c) um. Ob ein Gleichgewicht *syn*-(3) ⇌ *anti*-(3) vorliegt, kann nicht entschieden werden. Bei der Reaktion von (1a) mit (2) haben wir (3a) noch nicht nachweisen können; die intramolekulare Addition zu (4a) verläuft offenbar sehr rasch. In keinem Fall konnten Anhaltspunkte für meßbare Konzentrationen von (4) erhalten werden, da (4), durch die beiden *anti*-ständigen Cyclopropanringe begünstigt, rasch N₂ abspaltet und (5) bildet (vgl. [2a]).



Die analoge Reaktion mit dem Cyclopropen-Derivat (6)^[5] gelang noch nicht. Auch unter Anwendung des Verdünnungsprinzips erhielten wir mit (1a) immer nur das 1:2-Addukt (7).

Die von uns erhaltenen Semibullvalene (5) zeigen bei Raumtemperatur bereits die Mittelwertspektren mit ¹H-NMR-Signalen für die Methylprotonen von δ = 1–1.2, für die Ringprotonen von δ = 3.7–4.8. Die analogen ¹³C-NMR-Mittelwertsignale finden sich für die Methyl-C-Atome um δ = 15, für C-4/C-8 bei δ = 60 und für C-1, C-3, C-5, C-7 von δ = 89–94 (siehe Tabelle 1).

Eingegangen am 3. April 1980 [Z 465]

[1] W. v. E. Doering, W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).

[2] a) Reichhaltige Literatur findet sich z. B. bei L. A. Paquette et al., J. Am. Chem. Soc. 96, 7465, 7474 (1974); 97, 2910 (1975); b) R. Askani, R. Kirsten, B. Dugall, Tetrahedron Lett. 1976, 3891.

[3] G. Heinrichs, H. Krapf, B. Schröder, A. Steigel, T. Troll, J. Sauer, Tetrahedron Lett. 1970, 1617; H. D. Fühlhuber, J. Sauer, ibid. 1977, 4393; H. D. Fühlhuber, C. Gousetis, T. Troll, J. Sauer, ibid. 1978, 3903.

[4] W. H. De Wolf, F. Bickelhaupt, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 90, 150 (1971); W. H. De Wolf, W. Stol, I. J. Landheer, F. Bickelhaupt, ibid. 90, 405 (1971);

W. H. De Wolf, I. J. Landheer, F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1975, 179; J. Sauer, I. Sellner, H. Sichert, noch unveröffentlicht.

[5] R. Weiss, H. Kölbl, J. Am. Chem. Soc. 97, 3222 (1975) und frühere Arbeiten.

[6] H. E. Zimmerman, H. Iwamura, J. Am. Chem. Soc. 92, 2015 (1970); R. Askani, Tetrahedron Lett. 1971, 447.

Zusammenhang zwischen Orbitalcharakter und Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von Benzvalen und Homobenzvalen mit Thiophenol^[**]

Von Manfred Christl, Reinhard Lang, Rainer Herbert und Gertrud Freitag^{*}

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Sowohl Olefine^[1] als auch Bicyclo[1.1.0]butane^[2] addieren Thiole in Radikalkettenreaktionen. Um zu prüfen, welche Funktion der aktivere Partner für das Thiol ist, setzten wir Benzvalen (1) und Homobenzvalen (8), die diese beiden Funktionen enthalten, mit Thiophenol um. Das 1:2-Ge-

mis aus (1) und Thiophenol ergab nach 24 h bei 20 °C vier Produkte: 3-Phenylthiobicyclo[3.1.0]hex-2-en (2), *exo*- und *endo*-4-Phenylthiobicyclo[3.1.0]hex-2-en (6) (6:1) und 2-*exo*,5-*endo*-Bis(phenylthio)bicyclo[2.1.1]hexan (3). Konstitution und Stereochemie folgen aus den NMR-Spektren (Tabelle 1).

Tabelle 1. NMR-Daten der neuen Verbindungen (in CDCl₃, δ-Werte, J in Hz).

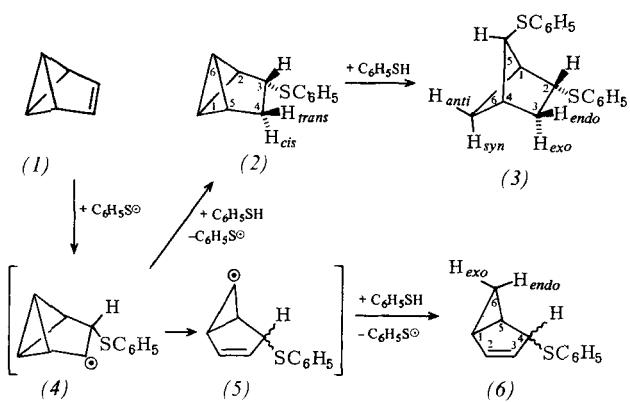
(2): ¹ H-NMR: 1.22 (dd, 4-H _{cis} , J _{3,4} = 3.1, J _{4,4} = 11.7), 1.83 (dd, 4-H _{trans} , J _{3,4} = 8.2), 1.86–1.96 (m, 1-H, 5-H, 6-H), 2.19 (m, 2-H), 3.31 (dd, 3-H, 6.88–7.48 (m, C ₆ H ₅); ¹³ C-NMR: 3.4 (d, C-1), 5.8 (d, C-6), 32.9 (d, C-5), 35.5 (t, C-4), 39.3 (d, C-2), 46.3 (d, C-3); C ₆ H ₅ : 125.4 (d), 128.6 (d), 129.3 (d), 137.5 (s)
(3): ¹ H-NMR: 1.42–1.66 (m, 6-H _{endo} , 3-H _{exo}), 1.58 (d, 6-H _{endo} , J _{6,6} = 7.6), 2.50 (dd, 3-H _{endo} , J _{2,3} = 8.2, J _{3,3} = 12.2), 2.74 (m, 1-H, 4-H), 3.53 (q, 5-H, J _{1,5} = J _{3,exo} , J _{4,5} = 2.4), 3.96 (m, 2-H), 6.95–7.45 (m, C ₆ H ₅)
<i>exo</i> - (6): ¹ H-NMR: [a]: -0.10 (q, 6-H _{endo} , J _{1,6} = J _{5,6} = J _{6,6} = 3.9), 0.69 (dt, 6-H _{endo} , J _{1,6} = J _{5,6} = 7.6), 1.40–2.10 (m, 1-H, 5-H), 4.00 (m, 4-H), 5.44 (m, 3-H, J _{3,3} = 5.5), 6.10 (m, 2-H), C ₆ H ₅ : 7.15–7.50 (m, 3H) und 7.50–7.85 (m, 2H); ¹³ C-NMR: 19.5 (t, C-6), 23.4 (d) (C-1 und C-5), 54.3 (d, C-4), 126.7 (d, C-3), 137.4 (d, C-2); C ₆ H ₅ : 126.3 (d), 128.5 (d), 131.2 (d), 135.1 (s)
(9): ¹ H-NMR: 1.53 (d, 7-H _{endo} , J _{7,7} = 8.2), 2.00 (dt, 7-H _{anti} , J _{1,7} = J _{5,7} = 5.4), 2.15 und 2.75 (br. AB-System, 4-H _{endo} und 4-H _{exo} , J _{4,4} = 18.3), 2.65–2.90 (m, 1-H, 5-H, 3.76 (t, 6-H, J _{1,6} = J _{5,6} = 5.2), 5.69 (m) und 6.08 (m) (2-H, 3-H, J _{2,3} = 9.0), 6.90–7.50 (m, C ₆ H ₅)

[a] In C₆D₆.

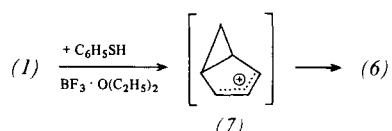
Eine mechanistische Studie legt eine Radikalkettenreaktion nahe, wobei sich das Phenylthioradikal, wohl durch Luftsauerstoffoxidation aus Thiophenol entstanden, an die Doppelbindung in (1) addiert. Dem resultierenden Radikal (4) stehen zwei Wege offen: Wasserstoffabstraktion aus

[*] Prof. Dr. M. Christl, Dipl.-Chem. R. Lang, R. Herbert, G. Freitag
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Vorgetragen auf der Chemiedozententagung 1979 in Darmstadt. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie unterstützt.



Thiophenol führt zu (2), vorherige Bindungsumordnung im Sinne einer Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Radikalumlagerung^[3,4] [zu (5)] ergibt (6). Die Anlagerung von Thiophenol an die zentrale Bicyclo[1.1.0]butan-Bindung von (2) unter Bildung von (3) folgt bekannten Pfaden^[2]; sie läuft allerdings erheblich langsamer ab als die Erstaddition (siehe unten).



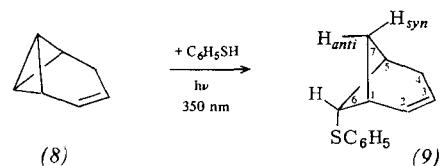
(6) könnte auch über das Kation (7) entstehen^[5]. Wir haben diesen ionischen Verlauf durch Zusatz von Bortrifluorid-Ether erzwungen und in 82% Ausbeute reines (6), $K_p = 60-80 \text{ }^\circ\text{C}$ (Bad)/0.01 Torr, erhalten. Aufgrund von Markierungsexperimenten scheidet dieser Weg aber bei Abwesenheit von Bortrifluorid-Ether aus.

Die von der Zwischenstufe (4) ausgehenden Konkurrenzschritte fordern aufgrund unterschiedlicher Molekularität die Abhängigkeit des (2):(6)-Verhältnisses von der Thiophenolkonzentration. Dies wurde auch gefunden:

Aus 6.40 mmol (1) und 27.2 mmol Thiophenol in 13 ml Ether bildeten sich in 20 min bei 20 $^\circ\text{C}$ 92% des 96:4-Gemisches aus (2) und (6), $K_p = 60 \text{ }^\circ\text{C}/0.01$ Torr.

Wurden dagegen 6.44 mmol Thiophenol in 50 ml Ether im Laufe von 7 h zu 6.40 mmol (1) in 13 ml Ether getropft, so waren 83% (2) und (6) im Verhältnis 12:88 zu isolieren.

Wie bei anderen Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Derivaten beobachtet^[6], fördert UV-Bestrahlung die Thiophenoladdition auch an (2) beträchtlich. Unter Einwirkung von 350 nm-Licht erhielten wir aus 2.56 mmol (1) und 45.4 mmol Thiophenol in 5 ml Ether nach 18 h 87% (3) in farblosen Kristallen, $F_p = 54-55 \text{ }^\circ\text{C}$.



Homobenzvalen (8) reagiert bei Raumtemperatur nur langsam mit Thiophenol. Bei Bestrahlung mit 350 nm-Licht dagegen läuft die Addition in 2 h vollständig ab, wobei 6-*endo*-Phenylthiobicyclo[3.1.1]hept-2-en (9) in 73% Ausbeute ohne Isomere entsteht. Die durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tabelle 1) bewiesene Struktur sowie die Reaktionsbedingungen sprechen zusammen mit Literaturergebnissen^[2,6] für die bei Bicyclo[1.1.0]butanen akzeptierte Radikalkettenreaktion^[2].

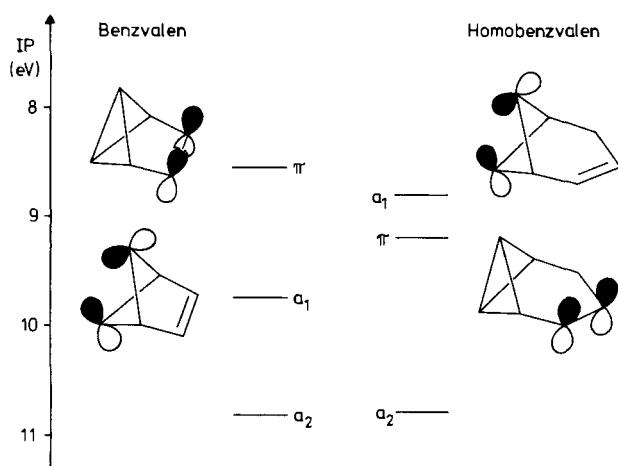


Abb. 1. Ionisationspotentiale und Orbitale von Benzvalen (1) und Homobenzvalen (8) nach [8].

Warum attackiert nun das Phenylthioradikal Benzvalen (1) an der Doppelbindung, Homobenzvalen (8) aber am Bicyclo[1.1.0]butan-System? Da Thioradikale elektrophilen Charakter haben^[7], dürfte im Übergangszustand der Addition die Wechselwirkung mit dem HOMO des Substrats entscheidend sein. Wie die photoelektronenspektroskopisch ermittelten und aufgrund von MINDO/3-Rechnungen zugeordneten Ionisationspotentiale zeigen^[8], ist das HOMO in (1) in der Doppelbindung, in (8) aber in der Bicyclo[1.1.0]butan-Zentralbindung lokalisiert (Abb. 1).

Eingegangen am 28. Mai 1979 [Z 467a]
 Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 659-85-8 / (2): 73688-28-5 / (3): 73688-29-6 / (6)-*exo*: 73688-30-9 / (6)-*endo*: 73688-31-0 / (8): 35618-58-7 / (9): 73688-32-1 / C_6H_5SH : 108-98-5.

[1] Übersicht: K. Griesbaum, Angew. Chem. 82, 276 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 273 (1970).

[2] G. Szeimies, A. Schloßer, F. Philipp, P. Dietz, W. Mickler, Chem. Ber. 111, 1922 (1978).

[3] Übersicht: J. W. Wilt in J. K. Kochi: Free Radicals. Vol. 1. Wiley, New York 1973, S. 333.

[4] Weiteres Beispiel einer Bicyclobutylmethylradikal-Umlagerung: J. Elzinga, H. Hogeweij, J. Org. Chem. 44, 2381 (1979).

[5] L. Kaplan, D. J. Rausch, K. E. Wilzbach, J. Am. Chem. Soc. 94, 8638 (1972), zit. Lit.; J. A. Berson, N. M. Hasty, Jr., ibid. 93, 1549 (1971); T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, ibid. 93, 3782 (1971).

[6] R. Herbert, M. Christl, Chem. Ber., 112, 2012 (1979).

[7] C. Walling, D. Seymour, K. B. Wolfstirn, J. Am. Chem. Soc. 70, 2559 (1948).

[8] Benzvalen: P. Bischof, R. Gleiter, E. Müller, Tetrahedron 32, 2769 (1976); P. J. Harman, J. E. Kent, T. H. Gan, J. B. Peel, G. D. Willet, J. Am. Chem. Soc. 99, 943 (1977). Homobenzvalen: P. Bischof, R. Gleiter, R. T. Taylor, A. R. Browne, L. A. Paquette, J. Org. Chem. 43, 2391 (1978).

Oxidationsreaktionen am Benzvalen: Ozonolyse, *cis*-Hydroxylierung, Epoxidation und Singuletsauerstoff-Addition^[**]

Von Hartmut Leininger und Manfred Christl^[†]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Gute Zugänglichkeit und hohe Reaktivität prädestinieren Benzvalen (1) zu einem nützlichen Edukt für viele Bicyclo[1.1.0]butan-Derivate und andere Kleinring-Poly-

[†] Prof. Dr. M. Christl, Dipl.-Chem. H. Leininger
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.